



PCT/EP200 4 / 0 5 0 4 4 0

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

13. 04. 2004

Bescheinigung

REC'D 11 MAY 2004

WIPO PCT

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 27. JAN. 2004

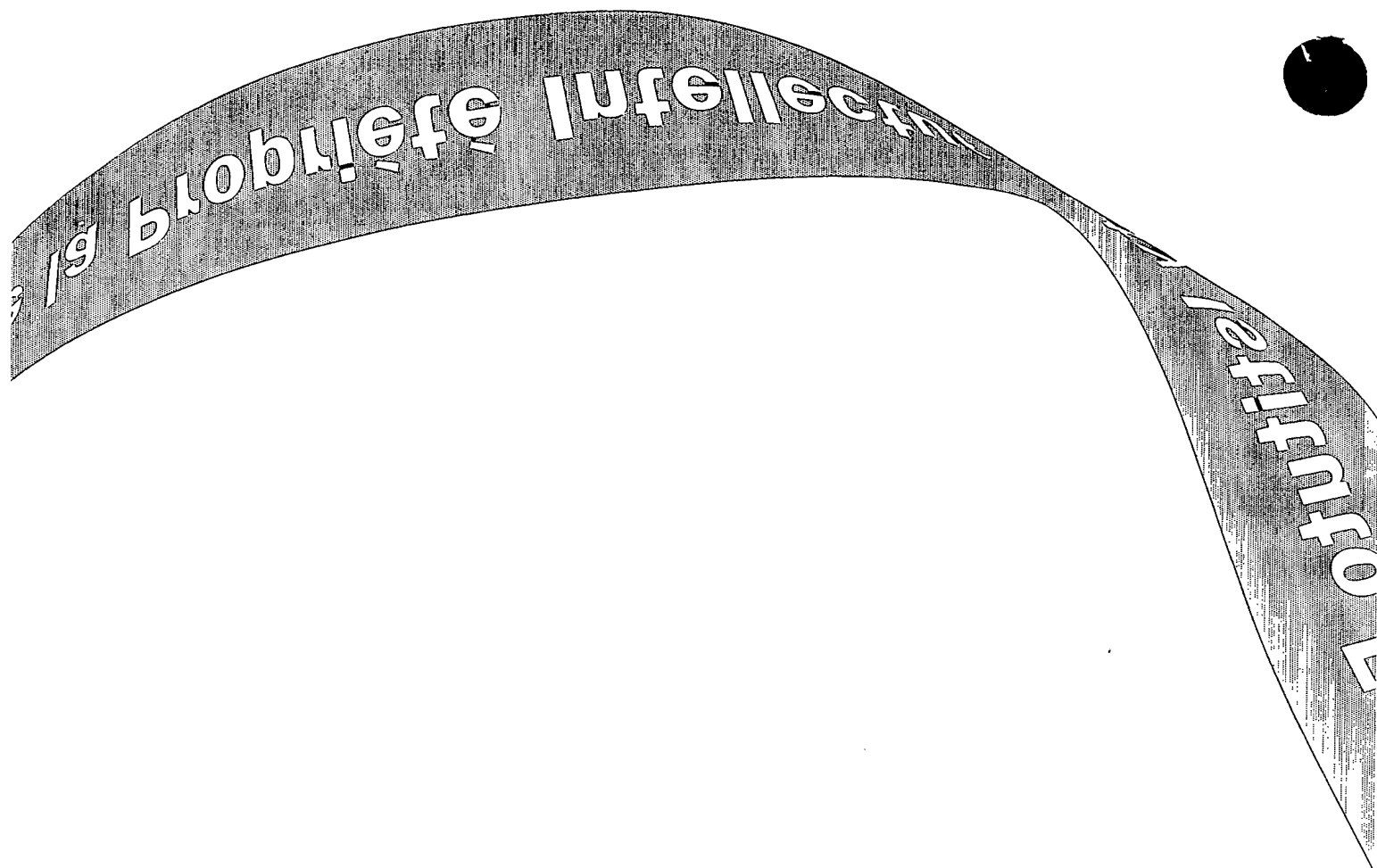
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Patentgesuch Nr. 2003 0625/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Zusammensetzung.

Patentbewerber:
Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:
Solvias AG Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 07.04.2003

Voraussichtliche Klassen: C08G

Zusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen mit einer Epoxidharzmatrix imprägnierten Faserverbund enthaltend Benzylidenbenzylamin, ein Faserverbundlaminat hergestellt aus dem genannten Faserverbunds, die Verwendung von Benzylidenbenzylamin zur Verbesserung von Faserverbundeigenschaften und eine Epoxidharzmatrix enthaltend Benzylidenbenzylamin.

Es ist bekannt, zur Herstellung von lagerstabilen Prepregs vorreagierte, noch härtbare Epoxidharzgemische, d.h., B-Stufenharze, oder vorverlängerte, also höhermolekulare Epoxidharze zu verwenden. Derartige Harzsysteme sind entweder fest oder hochviskos, sodass zur Imprägnierung von Fasermaterialien mit diesen Harzen organische Lösungsmittel erforderlich sind, oder sie müssen bei erhöhter Temperatur aus der Schmelze auf das Fasermaterial aufgetragen werden, oder aber auch besonders vorteilhaft flüssig.

Aus EP 133 154 ist beispielsweise bekannt, zur Herstellung von Prepregs als Harz flüssige Epoxidharze mit einem Härtergemisch aus bestimmten Monoaminen und/oder Diaminen und einem katalytisch wirkendem tertiären Amin zu verwenden.

Die bisher bekannten Prepregs weisen jedoch häufig eine zu geringe Flexibilität auf, wodurch beispielsweise beim Stanzen eine Staubbildung auftritt. Versuche die Prepregs durch einen Flexibilisator wie Benzylalkohol zu flexibilisieren führen jedoch zu einer unzureichend kurzen Prepregstabilität von 1-2 Tagen und auch oftmals zu klebrigen Oberflächen. Im weiteren verzeichnet man stetig steigende Anforderungen an die Stabilität (Lagerung bei Raumtemperatur länger als 6 Tage) und an die Verarbeitungsbedingungen (trockene Oberfläche, verlängerte Latenzzeiten).

Es wurde nun gefunden, dass sich überraschender Weise die Eigenschaften von mit einem härtbaren, flüssigen, lösungsmittelfreien Epoxidharz oder Epoxidharzgemisch imprägnierten Fasermaterialien, das als Härter ein bestimmtes Amingemisch auf Basis von Monoaminen enthält, durch den Zusatz von Benzylidenbenzylamin verbessern lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein mit einer härtbaren, lösungsmittelfreien Epoxidharzmatrix imprägnierter Faserverbund, enthaltend

- (a) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen,
 - (b) Benzylidenbenzylamin und als Härtungsmittel ein Gemisch bestehend aus
 - (c) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Monoamin und/oder diskundären Diamin und
 - (d) einem katalytisch härtenden tertiären Amin,
- wobei in der härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (a) 0,15 bis 0,8 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (c) und 0,01 bis 0,1 Mole des tertiären Amins (d) enthalten sind.

Vorzugsweise sind in der zum Imprägnieren geeigneten härtbaren Epoxidharzmatrix 0,3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (a), (c) und (d), Benzylidenbenzylamin enthalten. Vorteilhaft sind auch Benzylidenbenzylaminmengen grösser 1,5 und insbesondere grösser 4 Gew.-%.

Vorzugsweise sind in der zum Imprägnieren geeigneten härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent 0,2 bis 0,7 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (c) und 0,02 bis 0,06 Mole des tertiären Amins (d) enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Faserverbund mit einer Epoxidharzmatrix imprägniert, wobei die Komponente (c) ein primäres Monoamin darstellt.

Als Komponente (a) kommen beispielsweise die flüssigen Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A oder F oder auf Basis von Phenolnovolaken oder deren Gemische in jedem Mischungsverhältnis in Betracht. Sie können mit einem reaktiven Verdünner, wie beispielsweise Phenyl- oder Kresylglycidylether, Butandiolglycidylether oder Hexahydrophthal-säurediglycidylester, vorzugsweise in einer Menge von 3-50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxidharze, oder mit Diglycidylanilin, vorzugsweise in einer Menge von 3-20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxidharze, gemischt sein. Ferner sind auch Triglycidyl-p-aminophenol und Tetraglycidyl-p,p'-diaminodiphenylmethan, das mit Butandiolglycid oder Diglycidylanilin gemischt sein kann, geeignete Gemische von Epoxidharzen.

Die genannten Epoxidverbindungen können auch in beliebigen Mischungen untereinander oder mit festen Epoxidharzen, die in der Epoxidharzmischung löslich sind, eingesetzt werden, sofern die Viskosität der Endmischung bei Raumtemperatur kleiner als 12000

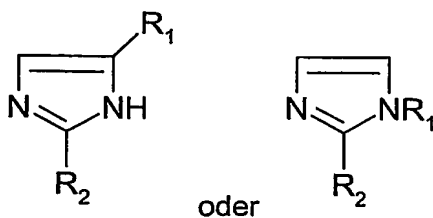
mPa.s, vorzugsweise kleiner als 6000 mPa.s, besonders bevorzugt kleiner als 1500 mPa.s, ist, wobei die Viskositätsbestimmung nach Brookfield mit Spindel Nr. 3 bei 50Upm und 25°C durchgeführt wird.

Beispielsweise eignen sich als primäres Monoamin (c) Benzylamin, Cyclo-hexylamin, Ethanolamin, 2-Ethylhexylamin, 2-Phenylethylamin, 3-(2-Ethylhexoxy)propylamin, n-Octylamin, 2-Butoxyethylamin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-ethylamin-1, 3-Isopropoxy-propylamin-1 oder 3-Amino-2,2-dimethyl-propan-1-ol.

Als disekundäre Diamine (b) sind beispielsweise Piperazin, N,N'-Dicyclohexylhexamethylen-diamin-1,6 oder N,N'-Bis-(β-cyanoethyl)-hexamethyldiamin-1,6 geeignet.

Die genannten primären Monoamine und disekundären Diamine stellen bekannte Verbindungen dar und sind grösstenteils im Handel erhältlich.

Die tertiären Amine (d), die als katalytisch wirkende Härtungsmittel eingesetzt werden, stellen ebenfalls bekannte, zum Teil im Handel erhältliche Härtungsmittel für Epoxidharze dar. Neben den dort genannten Verbindungen können auch die in der EP 018 949 offenbarten oder die bekannten Imidazolverbindungen der Formeln



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander je für ein H-Atom, Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen, verwendet werden. Die Imidazolverbindungen der angegebenen Formeln stellen bevorzugte katalytische Härtungsmittel dar.

Als Verstärkungsfasern für den erfindungsgemässen Faserverbund können die üblichen bei der Faserverstärkung von Werkstoffen verwendeten Fasern eingesetzt werden. Diese können organische oder anorganische Fasern, Naturfasern oder Synthesefasern sein und in Form von Geweben oder Gelegen, Vliesen oder Matten sowie in Form von Fasersträngen (Rovings), als Stapelfasern oder Endlofasern vorliegen. Beispielsweise verwendet man als

Verstärkungsfasern Glas-, Bor-, Kohlenstoff- oder Metallfasern sowie Aramidfasern, hochfeste Polyesterfasern oder Naturfasern aus Baumwolle oder Zellwolle. Solche Fasern und Gewebe daraus sind im Handel erhältlich.

Das Beschichten dieser Fasern bzw. Gewebe mit dem lösungsmittelfreien Epoxidharzgemisch kann nach den üblichen Imprägniermethoden, durch Bestreichen, Besprühen, oder Eintauchen, mittels Strangziehtechnik oder bei Endlofasern nach dem Präzisionsfaserwicklungsverfahren (filament-winding) erfolgen.

Die mit dem Matrixharz beschichteten Fasermaterialien können an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet werden, wobei das Matrixharz allmählich in den noch schmelzbaren bzw. härtbaren B-Zustand umgewandelt wird und man sogenannte Prepregs erhält. Da das zum Imprägnieren verwendete Matrixharz lösungsmittelfrei ist, erübrigt sich ferner vor der Endhärtung der Verfahrensschritt für die restlose Entfernung des Lösungsmittels aus dem Faserverbund, der erforderlich ist, damit im gehärteten Verbundstoff keine Poren bzw. Löcher durch Verdampfen von restlichem Lösungsmittel entstehen.

Die Herstellung von Prepregs aus dem erfindungsgemässen Faserverbund ist daher auch mit dem Vorteil verbunden, dass weder zum Verdampfen des Lösungsmittels noch zur Vorverlängerung des Harzes die entsprechenden Verfahrensschritte notwendig sind und kein Aufwand an Wärmeenergie erforderlich ist.

Der erfindungsgemässe Faserverbund liegt vorzugsweise in Form von Prepregs vor, die in bekannter Weise zur Herstellung von Laminaten verwendet werden können.

Die erfindungsgemässen Prepregs können bei Temperaturen unterhalb von 120°C voll ausgehärtet werden und sind daher vorteilhaft zur Herstellung von Faserverbundsystemen mit anderen Werkstoffen, insbesondere solchen, die Temperaturen oberhalb von 120°C schlecht vertragen, wie Holz oder Kunststoffe mit niedrigem Erweichungspunkt, wie beispielsweise ABS-Polymerisate, Polyethylen oder PVC, geeignet.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit auch ein Faserverbundsystem, insbesondere ein Faserverbund-Laminat, das aus dem erfindungsgemässen Faserverbund und gegebenenfalls zusammen mit anderen Werkstoffen unter Formgebung und Vernetzen der Harzmatrix erhalten wird.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist auch die Verwendung von Benzylidenbenzylamin zur Verbesserung der Eigenschaften eines Faserverbunds enthaltend ein Epoxidharz und als Härtungsmittel ein Gemisch bestehend aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Monoamin und/oder disekundären Diamin und einem katalytisch härtenden tertiären Amin.

Bevorzugt ist die Verwendung von Benzylidenbenzylamin zur Verbesserung der Flexibilität von Prepregs und/oder der Verarbeitungsdauer der Lamine (Erhöhung der Latenzzeit). Die bevorzugte Verwendung von Benzylidenbenzylamin entspricht den weiter vorne beschriebenen Bevorzugen des epoxidharzhaltigen Faserverbundes. Besonders vorteilhaft zur Verbesserung der Flexibilität von Prepregs ist die Verwendung von 4-8 Gew.-% Benzylidenbenzylamin.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist auch eine Epoxidharzmatrix enthaltend ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen, Benzylidenbenzylamin und als Härtungsmittel ein Gemisch bestehend aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Monoamin und/oder disekundären Diamin und einem katalytisch härtenden tertiären Amin.

Eine bevorzugte Epoxidharzmatrix entspricht den weiter vorne beschriebenen Bevorzugen des epoxidharzhaltigen Faserverbundes.

Beispiel 1:

Zu 100 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidgehalt von 5,3 Äquivalenten/kg und 5,9 g Benzylidenbenzylamin wird ein Amingemisch aus 15 g Benzylamin (0,53 N-H-Äquivalent/Epoxidäquivalent) und 3 g 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol (0,021 Mol/Epoxidäquivalent) gegeben und solange miteinander vermischt, bis die Mischung schlierenfrei ist. Mit dieser Harzmischung werden Glasgewebestücke (Interglasgewebe 92146 der Firma Interglas-Textil GmbH/DE) imprägniert (Harzgehalt 30-35 Gew.-%). Die Glasgewebestücke zeigen nach einem Tag eine trockene Oberfläche, sind sehr flexibel und weisen einen Harzfluss nach 6 Tagen

Lagerung bei 20-25°C von etwa 13% auf. Die Prepregs lassen sich ohne Staubbildung stanzen und der Tg nach 20 min Härtung bei 110°C liegt bei 63°C.

Der Harzflussbestimmung wird wie folgt durchgeführt:

2 quadratische Prepregstücke von z.B. 5 cm Kantenlänge werden gewogen (= G1), genau aufeinandergelegt, dann zwischen 2 Trennpapieren oder Folien in eine auf 100°C vorgewärmte Presse gelegt. Diese wird sofort bis auf einen Druck von 2 MPa geschlossen. Nach 5 min. wird das so entstandene Laminat der heißen Presse entnommen und das ausgeflossene Harz entlang des Laminatrandes abgeschnitten. Das Laminat wird wieder gewogen (=G2). Die Gewichts Differenz von G1 zu G2 in % ausgedrückt ergibt den "Fluss".

Vergleichsbeispiel:

Es werden Prepregs analog zu Beispiel 1 hergestellt, jedoch ohne Zusatz von Benzylidenbenzylamin. Solche Prepregs sind nach einem Tag Lagerung bei 20-25°C sehr spröde und beim Stanzen bildet sich viel Staub.

Patentansprüche:

1. Mit einer härtbaren, lösungsmittelfreien Epoxidharzmatrix imprägnierter Faserverbund, enthaltend
 - (a) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen,
 - (b) Benzylidenbenzylamin und als Härtungsmittel ein Gemisch bestehend aus
 - (c) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Monoamin und/oder disekundären Diamin und
 - (d) einem katalytisch härtenden tertiären Amin,wobei in der härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (a) 0,15 bis 0,8 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (c) und 0,01 bis 0,1 Mole des tertiären Amins (d) enthalten sind.
2. Faserverbund gemäss Anspruch 1, enthaltend 0,3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (a), (c) und (d), Benzylidenbenzylamin.
3. Faserverbund gemäss Anspruch 1, enthaltend pro 1 Epoxidäquivalent 0,2 bis 0,7 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (c) und 0,02 bis 0,06 Mole des tertiären Amins (d).
4. Faserverbund gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) ein primäres Monoamin.
5. Faserverbundsystem, insbesondere ein Faserverbund-Laminat, hergestellt aus dem Faserverbund gemäss Anspruch 1 und gegebenenfalls zusammen mit anderen Werkstoffen unter Formgebung und Vernetzen der Harzmatrix.
6. Verwendung von Benzylidenbenzylamin zur Verbesserung der Eigenschaften eines Faserverbunds enthaltend ein Epoxidharz und als Härtungsmittel ein Gemisch bestehend aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Monoamin und/oder disekundären Diamin und einem katalytisch härtenden tertiären Amin.
7. Verwendung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die

Gesamtmenge von Epoxidharz und Härtungsmittel 0,3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, Benzylidenbenzylamin verwendet wird.

8. Epoxidharzmatrix, enthaltend ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen, Benzylidenbenzylamin und als Härtungsmittel ein Gemisch bestehend aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Monoamin und/oder disekundären Diamin und einem katalytisch härtenden tertiären Amin.

9. Epoxidharzmatrix gemäss Anspruch 6, enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge von Epoxidharz und Härtungsmittel, 0,3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, Benzylidenbenzylamin.

SC-P2071CH00

-9-

Zusammenfassung

Mit einer Epoxidharzmatrix imprägnierter Faserverbund enthaltend Benzylidenbenzylamin weist vorteilhafte Eigenschaften auf.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.